

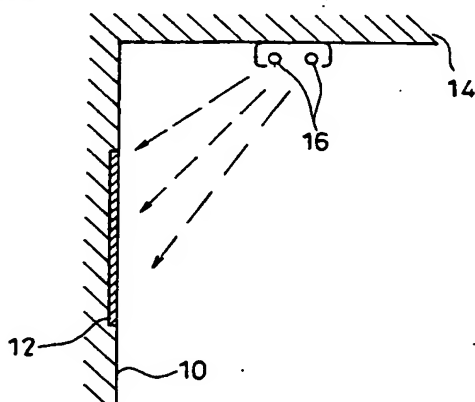
PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類 5</b> <b>B01D 53/36, A61L 9/20</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO 94/11092</b> ≒ USP 6,139,803 <b>(43) 国際公開日</b> 1994年5月26日 (26.05.94)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP93/01598 <b>(22) 国際出願日</b> 1993年11月5日 (05. 11. 93) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平4/324800 1992年11月10日 (10. 11. 92) JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 東陶機器株式会社 (TOTO LTD.) [JP/JP] 〒802 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 渡部俊也 (WATANABE, Toshiya) [JP/JP] 北村 厚 (KITAMURA, Atushi) [JP/JP] 小島栄一 (KOJIMA, Eiichi) [JP/JP] 〒802 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka, (JP) 橋本和仁 (HASHIMOTO, Kazuhito) [JP/JP] 〒247 神奈川県横浜市区小管ヶ谷町2000-10-2-506 Kanagawa, (JP) 藤嶋 昭 (FUJISHIMA, Akira) [JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5 Kanagawa, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 伊藤 宏 (ITO, Hiroshi) 〒233 神奈川県横浜市区港南区港南台4丁目3番9号 荒井ビル20B号 Kanagawa, (JP)	<b>(81) 指定国</b> AU, BB, BG, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, LK, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書	
<b>(54) Title : AIR TREATING METHOD USING PHOTOCATALYST UNDER INTERIOR ILLUMINATION</b>		
<b>(54) 発明の名称</b> 室内照明下における光触媒による空気処理方法 		
<b>(57) Abstract</b> <p>A method of treating with a photocatalyst the air in a bacteria-contaminated patient's room and a malodorous substance-floating room. A film of an optical catalyst consisting of a semiconductor, such as titanium dioxide is set on the inner surface of a wall of a patient's room or a dwelling room. The photocatalyst film is irradiated with the light from a general illuminating light source, such as a fluorescent lamp, and optically excited with a small quantity of ultraviolet rays contained in the light from the fluorescent lamp. The wattage of the fluorescent lamp and the distance between the photocatalyst film and fluorescent lamp are selectively determined so that the intensity of the ultraviolet rays the energy of which is not less than the band gap energy of the photocatalyst becomes 0.001-1 mW/cm<sup>2</sup>, preferably 0.01-0.1 mW/cm<sup>2</sup>. The bacteria and chemical compounds deposited on the optically excited film are photodecomposed.</p>		

(57) 要約

細菌で汚染された病室や悪臭物質が浮遊する室内環境を光触媒により処理する方法。病室や居住空間の内壁には二酸化チタンなどの半導体からなる光触媒の薄膜が設置される。光触媒薄膜は蛍光灯のような一般照明用の光源によって照射され、蛍光灯の光に含まれる微量の紫外線によって光励起される。蛍光灯のワット数および光触媒薄膜と蛍光灯との間の距離は、光触媒のバンドギャップ・エネルギー以上のエネルギーの紫外線の強度が $0.001 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ mW/cm}^2$ になるように選定される。光励起された薄膜に付着した細菌や化合物は光分解される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	FI	フィンランド	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GE	ジョージア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
CA	カナダ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国						

## 明 細 書

室内照明下における光触媒による空気処理方法技術分野

本発明は、細菌や物質で汚染された屋内環境を光触媒によって処理する方法に関する。

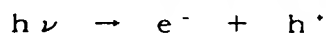
背景技術

住宅やオフィスのような居住空間には、硫化水素やメチルメルカプタンのような硫黄化合物、アンモニアのような窒素化合物、脂肪酸、その他の悪臭物質が浮遊している。快適な居住空間を実現するため、汚染された空気を処理してこれらの悪臭物質を除去することが望ましい。また、医療環境においては、抗生物質の使用に伴い抗生物質に対する対抗性を持った細菌が発生し、例えば、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）による院内感染は深刻な問題を惹き起している。

細菌や物質で汚染された環境を処理するため、半導体光触媒を利用することが注目されている。

本発明の発明者の一人とその共同研究者によって、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）のルチル型単結晶からなる半導体の電極と白金の対極とを用いた光電気化学セルにおける水の光電解プロセス（本多・藤嶋効果として知られている）についての研究（Nature、vol. 238(1972)、37-38）が発表されて以来、半導体光触媒による各種媒体の処理について多くの研究がなされて来た。

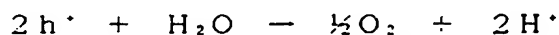
光電気化学セルにおける光触媒プロセスの原理を第1図に基づいて簡単に説明するに、半導体光触媒に光が照射され、半導体がそのバンドギャップ・エネルギー（ $E_g$ ）より高い光エネルギー（ $h\nu$ ）を吸収すると、価電子帯の電子は伝導帯に光励起され、半導体の表面層には電子・正孔対（ $e^- - h^+$ ）が生成する。



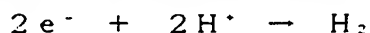
生成した電子と正孔が水の光電解プロセスに寄与するためには、夫々が互いに

離れた酸化サイトおよび還元サイトに導かれなければならない（電荷分離）。さもないと、電子と正孔は再結合し、酸化還元反応に貢献することなく熱エネルギーに変わる。

半導体と電解液とが接触する光電気化学セルにおいては、電荷分離は次のように行われる。即ち、半導体と電解液とを接触させると、両相のフェルミ・レベルが等しくなるまで電荷が移動する。電荷移動の結果、 $\text{TiO}_2$ のようなn型半導体の場合には半導体の表面は正に帯電し、その電界により半導体の表面近傍の空間電荷層には第1図に示したようにバンドの曲がりが生じる。伝導帯の電子と価電子帯の正孔はバンドの曲がりにより電荷分離し、電子 $e^-$ はバルクに移動し、正孔 $h^+$ は半導体表面に移動する。表面に移動した正孔 $h^+$ は水を酸化して酸素を発生し、



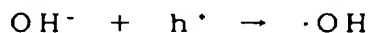
導線を介して金属対極に移動した電子 $e^-$ は水を還元して水素を発生する。

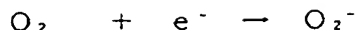


光電気化学セルにおける水の光電解の発表の後、A. J. Bardは、単結晶半導体の電極からなる光電気化学セルだけでなく、白金でメタライズされた $\text{TiO}_2$ 粉末も光電気化学セルとして作用することを報告している（*Journal of Photochemistry*, 10(1979)、59-75）。A. J. Bardはメタライズされた $\text{TiO}_2$ 粉末は短絡された光電気化学セルを構成すると考えている。

その後、無垢の $\text{TiO}_2$ 粉末も光触媒作用を呈することが知られ、 $\text{TiO}_2$ 粉末系におけるアンモニア、カルボン酸、フェノール、その他の化合物の光分解についての多くの研究がなされた（例えば、H. Kawaguchi、*Environmental Technology Letters*, Vol. 5、pp 471-474）。

光触媒による化合物の光分解は、光励起により生成した正孔 $h^+$ と電子 $e^-$ が表面水酸基および表面酸素を夫々酸化還元してOHラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）およびスーパーオキサイド・イオン（ $\text{O}_2^-$ ）を生成し、





高い活性をもったこれらの活性種が化合物のレドックス反応をもたらすものと考えられている。化合物の光分解は多電子プロセスであり、化合物種は複数の中間生成物を経て最終生成物になる。

従来技術においては、光触媒を光励起して光触媒プロセスを誘起するには、高い光エネルギーの紫外線を、しかも、出来るだけ強い強度で照射するのが好ましい、と考えられていた。例えば、特開平2-280818号には、光触媒を励起して空気を脱臭するにあたり、波長250nmで紫外線強度が2mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を光触媒に照射することが提案されている。また、特開昭63-267876号には、殺菌ランプから放射される波長250nmの紫外線を光触媒に照射するようになった脱臭装置が開示されている。波長250nmの紫外線は人体に有害であり、照射下では防護眼鏡を着用する必要があるので、このような照射方法は居住空間にはそのまゝ適用することはできない。従って、光源を居住空間から遮蔽しなければならない。また、紫外線強度を強くするためには、光源を十分に光触媒に接近させねばならないので、照射面積が制限される。さらに、波長250nmの紫外線を透過可能な石英ガラスで形成された高価な殺菌ランプが必要となる。

特開平4-307066号には、光触媒を備えたパネルに波長410nm以下の紫外線を照射するようになった脱臭装置が開示されている。この装置においても、紫外線強度が高いため、室内から光源を遮蔽するように設計されている。このため、病室の内壁のように人々が接触するおそれのある場所の殺菌に適用することができない。また、光触媒を照射するための専用の光源を別途設置しなければならない。

#### 発明の開示

本発明の目的は、細菌や粒子状或いは揮発性の浮遊物質で汚染された室内環境を処理することが可能で、人体に有害な光源を用いることなく実施することの可能な光触媒式処理方法を提供することである。

本発明の他の目的は、病室のような居住空間の内壁を効果的に殺菌するに適した光触媒式処理方法を提供することである。

本発明の更に他の目的は、光触媒を励起するための専用の光源を必要としない光触媒式処理方法を提供することである。

本発明の他の目的は、最小限の消費電力で所望の光触媒作用を発揮させることの可能な光触媒式処理方法を提供することである。

本発明の他の目的は、部屋の日常の使用や外観や装飾に支障を来すことのない光触媒式処理方法を提供することである。

本発明は、細菌や粒子状物質や揮発物質で汚染された屋内環境や空気を光触媒作用により処理する方法を提供するものである。

本発明の光触媒式処理方法の第1の特徴は、固体半導体材料からなる薄膜の形の光触媒を屋内空間の内壁の少なくとも一部に設け、内壁自体を光触媒作用の反応面として利用したことである。光励起された光触媒の薄膜に細菌や浮遊物質が接触すると、それらはその場 (in situ) で光分解される。

このように屋内空間の内壁を光触媒の薄膜で内張りし、内壁面自体を反応面として作用させるようにしたので、光触媒の薄膜は室内に露出することになる。これは、本発明の処理方法を殺菌の目的に応用する場合には特に有利である。即ち、光触媒の薄膜で内張りされた壁面に付着した細菌は光触媒作用によりその場で死滅するので、壁面接触による細菌感染が防止される。

また、光触媒の薄膜で内張りされた部屋は、それ自体、一種の光触媒リアクタとして作用する。従って、光触媒分解に必要な限りの広い面積の光触媒反応面を確保することができ、十分な量の光触媒反応を生起させることができる。さらに、薄膜系では、懸濁粒子系の場合のように流通装置や攪拌装置を備えた反応容器を別途設置することを要しないので、光触媒の薄膜を屋内空間の内壁に容易に設置することができる。

本発明の処理方法の第2の特徴は、室内に設置された蛍光灯のような一般照明用の電灯を利用して光触媒を励起することである。このため、光触媒の薄膜は一

般照明用電灯の照射領域内に配置される。市販の一般照明用電灯は、本来、300 nm以下の波長の有害な紫外線をカットするべく設計されているので、安全かつ無害である。例えば、蛍光灯のような一般照明用の低圧水銀灯は、放電により励起された水銀が放射する波長約254 nmの有害な紫外線を蛍光物質のフォトルミネセンスにより可視光に変換するようになっている。しかしながら、蛍光灯のような一般照明用電灯から放射される光には、半導体光触媒のバンドギャップ・エネルギーより高いエネルギーの波長帯域の少なくとも微量の紫外線が含まれているので、室内照明の目的に加えて、光触媒を光励起するという目的に利用することができる。

このように、光触媒は一般照明用電灯からなる光源によって光励起されるので、光触媒を励起するための専用の紫外線光源を別途設ける必要がない。この光源は室内照明と光触媒励起の双方のために有効に利用される。また、一般照明用電灯の光は有害な紫外線を含まないので、従来技術のように居住領域を光源から遮蔽する必要がない。従って、前述したように殺菌の目的のために光触媒の薄膜を室内に露出させることができ、人々が接触するおそれのある如何なる場所の壁面にも光触媒薄膜を配置することができる。

本発明の第3の特徴は、半導体光触媒に吸収される光エネルギーの量子収量（光触媒に吸収されたフォトン数と光電化学反応を起した分子数との比）に関連するものである。本発明によれば、一般照明用電灯のワット数、ならびに、薄膜と電灯との間の距離は、半導体光触媒に入射するバンドギャップ・エネルギー以上の紫外線の合計照度が0.001～1 mW/cm<sup>2</sup>、好ましくは、0.01～0.1 mW/cm<sup>2</sup>になるように設定される。

この特徴は、薄膜の形の光触媒を用いた固相／気相接触の反応系においては、紫外線照度が小さくなるほど光エネルギーの量子収量が高くなるという発見に基づくものである。即ち、より詳しくは図面に基づいて後述するように、本発明者が試験したところ、薄膜系においては、光触媒に吸収された光エネルギーの量子効率 は紫外線照度が小さくなるにつれて増加することが発見された。その理由は必ず

しも明らかではないが、おそらくは次のように説明することができよう。即ち、光触媒による物質の分解は多電子プロセスであり、分解速度は律速段階によって支配される。表面積の大きい粉末系とは異なり、薄膜系は表面積が小さいので、光励起により生成した電子と正孔がその寿命内に薄膜表面の反応サイトに到達する確率が小さい。このため、薄膜系における光分解プロセスは律速段階による制限を非常に受けやすい。光電気化学反応の律速段階が定常状態に達すると、光触媒の励起により生成された過剰な電子と正孔とは半導体表面の反応サイトにおいて酸化還元反応を誘起する前に再結合し、熱に変換されるであろう。このような理由から、紫外線照度（光子密度）が小さい程、各光子の量子効率が良くなるものと考えられる。

このように、本発明の方法では薄膜の形の光触媒が使用され、薄膜状の光触媒は紫外線強度が小さいほど高い量子収量を呈するので、光触媒薄膜を光励起するために蛍光灯のような紫外線強度の小さな一般照明用電灯を有利に使用することができる。

ところで、前述したように、光触媒の薄膜が内張りされた照射された部屋は、内壁が光触媒反応面となったバッチ式の光触媒反応容器であると考えることができる。所与の出力の光源について反応容器のサイズと反応面の総面積と照度の関係を検討するに、容器サイズを大きくすることにより光源と光触媒反応面との間の距離が大きくなれば、光触媒薄膜の設置に利用できる壁面の総面積は距離に比例して増加するが、薄膜の単位面積当たりの照度は距離の二乗に反比例して減少すると考えることができる。反対に、反応容器のサイズを小さくすれば、反応面の面積は減少するが、照度は距離の二乗に反比例して増加すると考えられる。電子と正孔との再結合を誘起することなく光触媒プロセスに有効に寄与する光子の数は、量子収量と照度（光子密度）と薄膜面積との積に比例する。光触媒薄膜に吸収された光エネルギーの量子効率（量子収率）は照度の低下に伴い増加するという本発明者の発見に従えば、狭い面積の光触媒薄膜に強い紫外線エネルギーを照射するよりも、むしろ広い面積の薄膜に微弱な紫外線を照射する方が反応容器全体の反



応収量が高くなる。しかしながら、照度は距離の二乗に反比例して減少するので、光源と光触媒との間の距離を余りに大きくすれば、反応容器全体の反応収量は減少する。紫外線照度が $0.001 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ になるように光源のワット数および薄膜と光源との間の距離を設定することにより、光触媒反応容器としての部屋全体の光触媒反応収量を最大にすることができる。

紫外線照度が $1 \text{ mW/cm}^2$ 以上になるように光源の出力および距離を設定した場合には、電子と正孔の再結合の確率が増加するので、光触媒励起効率から見れば電力が無駄となり、また、可視光線の照度と発熱が過剰となる。照度を $0.001 \text{ mW/cm}^2$ 以下にすれば、部屋全体の分解収量が不足するであろう。

このように、薄膜系においては、紫外線強度のむしろ小さな光源を使用する方が高い効率を実現される。従って、本発明によれば、蛍光灯のような一般照明用電灯が放射する微弱な紫外線エネルギーによって光触媒が効果的に光励起され、最小限の電力で効率良く光触媒反応が誘起される。

光触媒の薄膜は好ましくは二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の粉末を用いて形成する。 $\text{TiO}_2$ は、人体にとって無害無毒で化学的に安定した材料であり、しかも物質の酸化還元に適したバンド特性と高い光触媒活性を有する。 $\text{TiO}_2$ はアナターゼ型のものが好ましいが、銅、銀、白金、その他の金属でメタライズされたルチル型 $\text{TiO}_2$ を使用しても良い。また、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ のような半導体で光触媒薄膜を形成することも可能である。

$\text{TiO}_2$ 光触媒の薄膜はタイルのようなセラミック基板に担持させることができる。この場合には、釉薬付きのタイルに $\text{TiO}_2$ ゾルを塗布し、釉薬の軟化点以上の温度で焼成すれば、 $\text{TiO}_2$ 粉末は焼結すると共に釉薬に接合し、耐摩耗性に優れた強固な $\text{TiO}_2$ の焼結薄膜が得られる。このように $\text{TiO}_2$ 薄膜を担持したタイルは、容易に部屋の内壁に取付けることができる。薄膜の厚さは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ にするのが好ましい。膜厚をこれより厚くすれば、焼成時の収縮により膜強度が低下し、剥離しやすくなる。膜厚を $0.3 \mu\text{m}$ より薄くすれば、光触媒活性が不十分となる。

光触媒の薄膜は、また、 $TiO_2$ 粉末を水ガラスやアルコキサイドなどの無機バインダーや弗素樹脂などの有機バインダーによってセラミック、木材、金属、プラスチック、その他の素材からなる基板に固定することもできる。

光触媒薄膜を光励起するための光源は、所望の可視光線強度と紫外線強度に応じて市販の各種の一般照明用電灯の中から選択することができる。低照度の紫外線で光触媒薄膜を光励起するには、白色蛍光灯や桃色蛍光灯や白熱ランプが適している。青色蛍光灯を利用すれば、より強い紫外線が得られる。紫外線強度をさらに増強したい場合には、 $350\sim360\text{ nm}$ の主波長を有するブラックライト蛍光灯やブラックライト・ブルー蛍光灯を使用することができる。可視光線強度を増強したい場合には、メタルハライド・ランプなどの高輝度ランプ（HID）を使用することができる。

本発明の光触媒による処理方法は、病院の病室や手術室のような医療施設の殺菌および抗菌処理、住宅やオフィスのような生活空間の抗菌処理や脱臭、食品処理工場や料理仕出し工場の殺菌や抗菌処理、トイレットの床や台所の汚損防止に適用することができる。

本発明の上記原理や特徴並びに他の特徴は添付図面を参照にした以下の記載に従いさらに明らかになろう。

#### 図面の簡単な説明

第1図は半導体光触媒の原理を示す模式図；

第2図から第5図は照明用光源と光触媒の種々のレイアウトを示す；

第6図は光触媒の薄膜が形成されたタイルの一部を顕微鏡的スケールで拡大した断面図；

第7A図から第7D図は市販の種々の蛍光灯のスペクトル分布を示す；

第8図は実験例で用いた装置の模式的断面図；

第9図は光分解によるメチルメルカプタンの濃度変化を示すグラフ；

第10図は異なる紫外線強度におけるメチルメルカプタンの分解速度を示すグ

ラフで、横軸は対数目盛りで示してある；

第 1 1 図は異なる紫外線強度におけるフォトンの量子効率を示すグラフで、同様に横軸は対数目盛りで示してある；

第 1 2 図は第 1 1 図同様のグラフで、第 1 1 図の横軸の紫外線強度をフォトン密度に換算して示したもの；

第 1 3 図は異なる紫外線強度における有効フォトン密度を示すグラフで、同様に横軸は対数目盛りで示してある；

第 1 4 図はリアクタのモデルを示す模式図；

第 1 5 図は第 1 4 図のモデルにおいてリアクタの半径を変えた場合の有効フォトン数の変化を示すグラフ；

第 1 6 図は第 1 4 図のモデルにおいて光源のワット数を変えた場合の照明効率と有効フォトン数の変化を示すグラフ；

第 1 7 図は第 1 6 図のグラフに示した照明効率と有効フォトン数の積の変化を示すグラフ；

第 1 8 図は光分解による大腸菌の生存率を示すグラフ；

第 1 9 図は異なる紫外線強度における大腸菌の殺菌速度を示すグラフで、横軸は対数目盛りで示してある；

第 2 0 図は異なる紫外線強度における大腸菌の殺菌効率を示すグラフで、横軸は同様に対数目盛りで示してある；

第 2 1 図は第 1 4 図のモデルにおいてリアクタの半径を変えた場合の殺菌能力の変化を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

第 2 図から第 5 図には、照明用光源および光触媒の種々のレイアウトが例示してある。第 2 図のレイアウトにおいては、部屋の側壁 1 0 には光触媒の薄膜を担持したパネル 1 2 が配置してあり、天井 1 4 には市販の室内照明用蛍光灯 1 6 が設置してあって、光触媒パネル 1 2 を照射して光触媒を励起することにより室内

の空気を脱臭したり側壁を抗菌処理するようになっている。

第3図は、光触媒を様な照度で照射するようになったレイアウトを示す。このレイアウトでは、部屋の一方の側壁18には蛍光灯（図示せず）を内蔵した3セットの照明具20A-20Cが嵌め込んであり、対向側壁22には光触媒パネル（図示せず）が設置されている。中央の照明具20Aはほぼ水平に、上方の照明具20Bは天井に沿って、下方の照明具20Cは床に沿って夫々指向させてある。第3図には、また、夫々の照明具により得られる照度分布が点○、□、△でプロットしてある。黒点でプロットしたカーブから分かるように、このレイアウトによれば、3セットの照明具20A-20Cによる照度の総和は側壁に沿って一様となる。

第4図は、本発明の方法によって病室の側壁および室内空気を殺菌するためのレイアウトを示す。病室の側壁は光触媒の薄膜を担持したタイル24によって被覆されており、病室の天井には蛍光灯からなる従来型の照明装置26が配置してある。

第5図は、例えばトイレのような汚れやすい環境において悪臭物質や飛散した汚染物質を分解して環境を清浄化するためのレイアウトを示す。小便器28の近傍の側壁および床に張り付けたタイル30は光触媒の薄膜で被覆されており、従来型の照明具（図示せず）から紫外線が照射されるようになっている。小便器28や洋式便器や洗面器などの衛生陶器自体を光触媒の薄膜で被覆し、それらを殺菌したり汚れを防止したりすることもできる。

半導体光触媒の薄膜を担持したパネル12および24並びにタイル30は、従来型の釉薬付きのタイルにTiO<sub>2</sub>粉末を固定することにより製造することができる。TiO<sub>2</sub>粉末としては、約3.2 eVのバンドギャップ・エネルギーを有し、約387 nmより短い波長の紫外線によって光励起することが可能な、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末を用いるのが好ましい。好適なアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末としては、株式会社多木化学（兵庫県加古川市）から市販されているTiO<sub>2</sub>ゾル（4%アンモニア水溶液、平均粒径10 nm）を使用することができる。TiO<sub>2</sub>の

薄膜は、予め製作された釉薬付きの従来型のタイルに $TiO_2$ ゾルをスプレー塗布し、 $TiO_2$ のブルッカイト（又はルチル）変態点よりやや低い約 $780^{\circ}C$ の温度で焼成することにより形成することができる。この温度で焼成すると、第6図に示したように、アナターゼ $TiO_2$ 粒子32は互いに焼結すると共に、タイル基材34の表面の熔融した釉薬36に接合し、冷却後は強固な薄膜38を形成する。小便器28などの衛生陶器自体を光触媒の薄膜で被覆する場合も、同様に、予め製作された釉薬付きの衛生陶器に $TiO_2$ ゾルをスプレー塗布して焼成することができる。

光触媒の光励起および室内照明に使用される光源は、必要とする可視光光度と紫外線光度とに応じて市販の種々の一般照明用電灯から選定することができる。第7A図～第7D図に、本発明に利用可能な従来型のブラックライト・ブルー（BLB）蛍光灯、青色蛍光灯、桃色蛍光灯、白色蛍光灯のスペクトル分布を夫々示す。いずれの蛍光の光も、水銀の輝線スペクトルである波長 $313\text{ nm}$ および $365\text{ nm}$ の微量の紫外線を含んでいることがわかる。しかしながら、人体に有害な $300\text{ nm}$ 以下の紫外線は全く或いは殆ど含まれていない。波長 $313\text{ nm}$ および $365\text{ nm}$ の紫外線はアナターゼのバンドギャップ・エネルギー（波長約 $387\text{ nm}$ ）より高い光エネルギーを有するので、アナターゼ型 $TiO_2$ からなる光触媒の光励起に利用することができる。BLB蛍光灯は主波長 $352\text{ nm}$ の紫外線を多量に放射するので、紫外線強度を増強したい場合に好適に使用することができる。桃色蛍光灯および白色蛍光灯は、紫外線強度が小さいので、室内照明用に可視光強度を増強したい場合に適している。青色蛍光灯には、アナターゼのバンドギャップ・エネルギーより高いエネルギーの紫外線がかなり含まれている。夫々の種類の蛍光灯は、単独で用いてもよいし、他の種類の蛍光灯や電灯と組み合わせて用いてもよい。

第2図から第5図に示した種々のレイアウトを通じて、照明装置と光触媒薄膜との間の距離ならびに照明装置のワット数は、光触媒のバンドギャップ・エネルギーより高いエネルギーの紫外線の照度が $0.001\sim 1\text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $0.$

0.1～0.1 mW/cm<sup>2</sup>になるように設定される。日中に室内に入射する太陽光線の紫外線エネルギーを考慮して光触媒励起用の室内照明電灯の強度を設定することもできる。

光源が点灯され、光触媒の薄膜38が紫外線によって光励起されると、生成した電子と正孔のレドックス作用により表面水酸イオンは酸化されてOHラジカル(・OH)になり、表面酸素は還元されてスーパーオキシド・イオン(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)になる。これらの種は非常に活性が高いので、薄膜38の表面に接触した物質を分解し、或いは細菌を死滅させる。大腸菌や緑膿菌やブドウ球菌のような細菌は、細胞膜を形成するタンパク質がこれらの活性種によって化学的に分解され、細胞膜が物理的に破壊されることにより死滅するものと考えられている。

#### 実験例1

日本カーバイド社製の純度約96%のアルミナ基板(約10×10cm)に前述した多木化学社製のTiO<sub>2</sub>ゾルをスプレー塗布して780℃の温度で焼成し、約1μmの厚さのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜が形成されたタイルを製作した。TiO<sub>2</sub>薄膜の気孔率は約40%であり、比表面積は17.5m<sup>2</sup>/gであった。

このタイル40を、第8図に示すように、紫外線透過可能な石英ガラス製の容積11ℓのデシケータ42内に配置し、種々の光源により異なる照度の紫外線で光励起しながら、悪臭物質であるメチルメルカプタン(CH<sub>3</sub>SH)の分解能力を試験した。夫々のラン(run)毎に100ppmのメチルメルカプタンを含有する窒素ガス約0.5ℓ又は2ℓをデシケータに注入した。デシケータ中のメチルメルカプタン濃度は約3～5ppm又は約20ppmであった。デシケータの内又は外に、20W桃色蛍光灯(東芝製、FL20SPK)、20W白色蛍光灯(東芝製、FL20SW)、20W青色蛍光灯(東芝製、FL20SB)、4WのBLB蛍光灯(三共電気製、FL4BLB)を300～390nmの波長帯域の紫外線照度が夫々8μW/cm<sup>2</sup>、11μW/cm<sup>2</sup>、48μW/cm<sup>2</sup>、295μW/cm<sup>2</sup>になるように配置した。また、2～20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度については200Wの水銀キセノン・

ランプ（山下電装製、SUNCURE 202）を照度を変えながら使用した。定期的にデシケータ内のガスを採取し、ガスクロマトグラフでメチルメルカプタン濃度を測定した。

第9図のグラフには、桃色蛍光灯（紫外線照度  $8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）、青色蛍光灯（ $48 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）、BLB蛍光灯（ $295 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）によって照射した場合、および、紫外線を照射しない場合のメチルメルカプタンの濃度変化を示す。照射しない場合でも濃度が減少するのは、 $\text{TiO}_2$  薄膜に物理的に吸着されることによるものであると考えられる。第9図のグラフから、波長  $300 \sim 390 \text{ nm}$  の帯域の紫外線強度が高い程メチルメルカプタンの光分解収量が高いことがわかる。

夫々のランで測定されたメチルメルカプタンの濃度変化に基づいて、メチルメルカプタンの分解速度を計算した。第10図のグラフにその結果を示す。このグラフから、紫外線照度が増加するにつれてメチルメルカプタンの分解速度が増加することがわかる。しかしながら、照度が  $2 \text{ mW}/\text{cm}^2$  を超えても、分解速度がそれ程増加しないように思われた。これは照度を増す程反応収量が増加するという従来の常識に反することである。

その原因を解析するため、本発明者は、光触媒に吸収されたフォトンの量子効率を計算した。メチルメルカプタンの分解に何個の電子が関与しているのかは明確には知られていないが、6電子プロセスであると仮定し、次式により量子効率（%）を求めた。

$$\text{量子効率} = \frac{\text{分解したメチルメルカプタンの総分子数}}{\text{光触媒が吸収したフォトン数}} \times 6 \times 100 (\%)$$

計算結果を第11図のグラフにプロットする。このグラフからわかるように、紫外線照度が減少するにつれて量子効率が増加することが発見された。紫外線照度  $8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  では、約36%という非常に高い量子効率を実現されている。

光触媒に吸収されたフォトンのうち、どの程度が実際にメチルメルカプタンの分解に有効に利用されたのかを知るため、先ず毎秒フォトン密度を計算し、次に

これに基づいて有効光子密度（量子効率と毎秒光子密度との積であり、実際に光分解に寄与した単位面積当たりの光子数を表す）を計算した。第12図のグラフは、第11図のグラフの横軸の紫外線照度を毎秒光子密度に換算してプロットしたものであり、第13図のグラフは、有効光子密度を照度に依じてプロットしたものである。第13図のグラフは、アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ の薄膜からなる光触媒においては、照度が $2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ になると有効光子密度は最大値 $4 \times 10^{13}$ （光子 $/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ ）に達し、それ以上照度を増強しても生成した過剰な電子と正孔はメチルメルカプタンの分解に寄与することなく再結合することを示している。

粉末系と比較するため、アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ 粉末を堆積させたセラミック基板をデシケータ42内に配置し、3～5 ppmのメチルメルカプタンを含有する窒素ガスを流通させながらメチルメルカプタンの光分解を試験したところ、次表に示すような結果が得られた。

光 源	紫外線強度 ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )	量子効率 (%)	有効光子密度 (個 $/\text{秒} \cdot \text{cm}^2$ )
白色蛍光灯	51.4	24.4	$2.3 \times 10^{14}$
B L B 蛍光灯	1690	1.7	$5.3 \times 10^{14}$

この表から分かるように、粉末系においては有効光子密度は $10^{14}$ のオーダーであり、薄膜系に較べて1桁高い数値を示す。これは、粉末系においては高い紫外線強度で光触媒反応を進めるのが好ましいことを示している。

次に、第13図のグラフに示した有効光子密度に基づいて最適の紫外線照度範囲を検討する。光触媒の薄膜で内張りされた部屋は光触媒リアクタであると考えられるので、第14図に示したような円筒形のリアクタのモデルを想定する。リアクタは半径 $r$ および高さ $H$ （ $H = 1 \text{ m}$ ）を有し、中央には光源が配置され、円筒形内壁に光触媒が配置されるものとする。光源の出力を一定とし、



リアクタの半径  $r$  を変えれば、光触媒薄膜の表面積は半径に比例して増加するが、紫外線照度はほぼ距離の二乗に反比例して減少するであろう。リアクタ全体の光触媒反応に実際に寄与する有効光子数は有効光子密度と薄膜表面積との積であり（有効光子数＝有効光子密度×薄膜表面積）、有効光子密度は第13図のグラフに示したように照度に応じて変化する。光源として40WのB L B 蛍光灯2本を使用すると仮定し、リアクタの半径  $r$  の変化に基づく有効光子数の変動を第13図のグラフの有効光子密度に基づいて計算した。その結果を第15図のグラフに示す。このグラフから分かるように、照度が過剰になれば有効光子数（これはリアクタ全体としての反応収量を表す）は減少する。これは、照度の増加に応じて光子の量子効率が低下することに起因している。第15図のグラフは、高いリアクタ反応収量を得る上で最も効率の高い紫外線強度範囲は $0.001 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.01 \sim 0.1 \text{ mW/cm}^2$ であることを示している。

次に、第14図のモデルにおける反応収量と消費電力との関係を検討する。第14図のモデルにおいて半径  $r$  を1mとし、光源蛍光灯のワット数を変えるものと仮定し、蛍光灯の照明効率を次式により計算した。

$$\text{照明効率} = \frac{\text{有効光子数}}{\text{蛍光灯の消費電力}}$$

その結果を第16図のグラフにカーブAで示す。このカーブから分かるように、蛍光灯1ワット当たりの有効光子数は照度の増大に伴い低下する。また、第16図には、有効光子数をカーブBで示してある。照明効率と有効光子数との積を求め、第17図のグラフに示した。第17図の特性は第15図の特性にほぼ一致するもので、最小の電力で最大のリアクタ反応収量を得るには、照度は $0.001 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.01 \sim 0.1 \text{ mW/cm}^2$ に選定するのがよいことを示している。

## 実験例2

実験例 1 に用いたのと同様のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されたタイルを用いて大腸菌 (*Escherichia coli* W3110 株) に対する殺菌効果を試験した。一夜振盪培養した培養液を遠心洗浄し、滅菌蒸留水で 1 万倍に希釈して菌液とした。予め 70% エタノールで殺菌した光触媒タイルに菌液 0.15 ml ( $1 \sim 5 \times 10^4 \text{ CFU}$ ) を滴下し、ガラス板 (10×10 cm) を載せてタイルに密着させ、試料とした。

夫々のランには 2 つの試料を用い、一方の試料には異なる照度で光を照射し、他方の試料は比較のため遮光条件下に維持した。照明は 300~390 nm の紫外線照度が、夫々、 $0.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$  になるように設定した。 $13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  以下の照射には 20 W 白色蛍光灯 (東芝製、FL20SW) を、 $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の照射には 20 W の BLB 蛍光灯 (三共電気製、FL20BLB) を、 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$  以上の照射には 200 W 水銀キセノン・ランプ (山下電装製、SUNCURE 202) を使用した。

所定時間照射した後、照射した試料と遮光条件下に維持した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭い取って生理食塩水 10 ml に回収した。回収した菌液を普通寒天培地 (日水製薬) 又はデソキシコレート培地 (日水製薬) に塗布した後、 $37^\circ\text{C}$  で 1 日間培養した。培地上の大腸菌集落数を計測し、菌数 (CFU) を求めた。照射した試料の菌数と遮光条件下に維持した試料の菌数の比から、大腸菌の生存率を求めた。その結果を第 18 図のグラフに示す。このグラフは、 $0.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  という微弱な紫外線照度でも 4 時間で大腸菌が約 10 分の 1 に減少することを示しており、光触媒が実用上十分な殺菌能力を有することを示している。

次に、得られたデータからタイル 1 枚当たりの殺菌速度を異なる照度毎に計算した。結果を第 19 図のグラフに示す。このグラフから、紫外線照度の増加に伴い殺菌速度が定常状態に達することがわかる。さらに、異なる照度について、次式に従い光子当たりの殺菌効率を求めた。

$$\text{殺菌効率} = \frac{\text{光照射により死滅した大腸菌数}}{\text{光触媒が吸収した光子数}}$$

第20図のグラフに結果を示す。このグラフは、メチルメルカプタンの光分解の量子収量を示す第11図のグラフにほぼ一致するもので、紫外線照度が小さくなるほど光子当たりの死滅菌数が増大することを示している。

次に、得られた殺菌効率に基づいて、第14図のモデルにおいて光源の出力を一定（40W白色蛍光灯2本）としリアクタの半径 $r$ を変えた場合のリアクタ全体の毎秒死滅菌数を計算した。その結果を第21図に示す。このグラフから、紫外線照度 $0.01 \sim 0.1 \text{ mW/cm}^2$ の領域およびその近傍で、リアクタの高い殺菌能力が得られることがわかる。

## 請求の範囲

1. 屋内空間内の汚染空気を光触媒により処理する方法であって：

a) 前記空間を照明するべく少なくとも1つの電灯を配置すること、

b) 前記空間の内側表面の少なくとも一部に、固体半導体材料からなる光触媒の薄膜を、前記電灯に対し受光関係で設けること、

但し、前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300nmと前記半導体材料のバンドギャップ・エネルギーに対応する波長との間の波長帯域内の少なくとも微量の紫外線を放射可能であり、

前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、前記電灯の点灯時に前記薄膜に入射する前記波長帯域内の紫外線の合計照度が0.001~1mW/cm<sup>2</sup>になるように選定され、

c) 前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起すること、  
からなる空気処理方法。

2. 前記半導体材料は二酸化チタンであり、前記薄膜は二酸化チタンの粉末を焼結してなる請求項1に基づく方法。

3. 前記薄膜は前記空間の内側表面に付着させたセラミック基板に担持されている請求項2に基づく方法。

4. 前記セラミック基板は釉薬が施されたタイルであり、二酸化チタンの粉末は釉薬に接合している請求項3に基づく方法。

5. 前記光触媒の薄膜は二酸化チタンの粉末をバインダーにより基板に固定してなる請求項1に基づく方法。

6. 前記薄膜の厚さは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項1から5のいずれかに基づく方法。
7. 前記半導体材料はアナターゼ型二酸化チタンである請求項1から6のいずれかに基づく方法。
8. 前記半導体材料はメタライズされたルチル型二酸化チタンである請求項1から6のいずれかに基づく方法。
9. 前記合計照度は $0.1 \sim 0.01 \text{ mW/cm}^2$ である請求項1から8のいずれかに基づく方法。
10. 前記電灯は、波長約 $313 \text{ nm}$ および約 $365 \text{ nm}$ の紫外線を含む光を放射する低圧水銀蛍光灯である請求項1から9のいずれかに基づく方法。
11. 前記電灯は、主波長 $350 \sim 360 \text{ nm}$ の紫外線を放射する低圧水銀蛍光灯である請求項1から9のいずれかに基づく方法。
12. 前記電灯は、高輝度放電ランプである請求項1から9のいずれかに基づく方法。
13. 前記高輝度放電ランプは、メタル・ハライド・ランプである請求項12に基づく方法。
14. 前記電灯は、白熱電球である請求項1から9のいずれかに基づく方法。

15. 細菌が浮遊する壁付きの環境を光触媒により殺菌する方法であって：

前記壁の少なくとも1部を二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒薄膜で内張りし、

前記薄膜に対して光照射関係で少なくとも1つの一般照明用電灯を配置し、

前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起することからなり、

前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300～390nmの波長帯域内の少なくとも微量の紫外線を放射可能であり、

前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、300～390nmの波長帯域内の紫外線の薄膜単位面積当たりの合計照度が0.001～1mW/cm<sup>2</sup>になるように選定することを特徴とする方法。

16. 細菌で汚染された医療施設内の空気を光触媒で殺菌する方法であって：

前記医療施設の内側表面の少なくとも1部を二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒薄膜で被覆し、

前記薄膜に対して光照射関係で少なくとも1つの一般照明用電灯を配置し、

前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起することからなり、

前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300～390nmの波長帯域内の少なくとも微量の紫外線を放射可能であり、

前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、300～390nmの波長帯域内の紫外線の薄膜単位面積当たりの合計照度が0.001～1mW/cm<sup>2</sup>になるように選定することを特徴とする方法。

17. 壁を備えた居住環境を光触媒により抗菌処理する方法であって：

前記壁の少なくとも1部を二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒薄膜で内張りし、

前記薄膜に対して光照射関係で少なくとも1つの一般照明用電灯を配置し、  
前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起することからなり、  
前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300～390nmの波長帯域内の少なくとも微量の紫外線を放射可能であり、

前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、300～390nmの波長帯域内の紫外線の薄膜単位面積当たりの合計照度が0.001～1mW/cm<sup>2</sup>になるように選定することを特徴とする方法。

18. 壁を備えた食品処理環境を光触媒により抗菌処理する方法であって：

前記壁の少なくとも1部を二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒薄膜で内張りし、

前記薄膜に対して光照射関係で少なくとも1つの一般照明用電灯を配置し、

前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起することからなり、

前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300～390nmの波長帯域内の少なくとも微量の紫外線を放射可能であり、

前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、300～390nmの波長帯域内の紫外線の薄膜単位面積当たりの合計照度が0.001～1mW/cm<sup>2</sup>になるように選定することを特徴とする方法。

19. 壁を備えた居住環境内の汚染された空気を光触媒により脱臭する方法であって：

前記壁の少なくとも1部を二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒薄膜で内張りし、

前記薄膜に対して光照射関係で少なくとも1つの一般照明用電灯を配置し、

前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起することからなり、

前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300～390nmの波長帯域内の少なくとも微量の紫外線を放射可能であり、

前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、300～390nmの波長帯域内の紫外線の薄膜単位面積当たりの合計照度が0.001～1mW/cm<sup>2</sup>になるように選定することを特徴とする方法。

20. 壁を備えた居住環境内の浮遊汚染物質を光触媒により分解する方法であって：

前記壁の少なくとも1部を二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒薄膜で内張りし、

前記薄膜に対して光照射関係で少なくとも1つの一般照明用電灯を配置し、

前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起することからなり、

前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300～390nmの波長帯域内の少なくとも微量の紫外線を放射可能であり、

前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、300～390nmの波長帯域内の紫外線の薄膜単位面積当たりの合計照度が0.001～1mW/cm<sup>2</sup>になるように選定することを特徴とする方法。

21. 屋内空間の壁を汚損する堆積物を光触媒により分解する方法であって：

前記壁の少なくとも1部を二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒薄膜で内張りし、

前記薄膜に対して光照射関係で少なくとも1つの一般照明用電灯を配置し、

前記電灯を点灯して光触媒の前記薄膜を光励起することからなり、

前記電灯は実質的に300nm以上の波長の光を放射するべく適合された一般照明用の電灯であり、前記電灯は300～390nmの波長帯域内の少なくとも

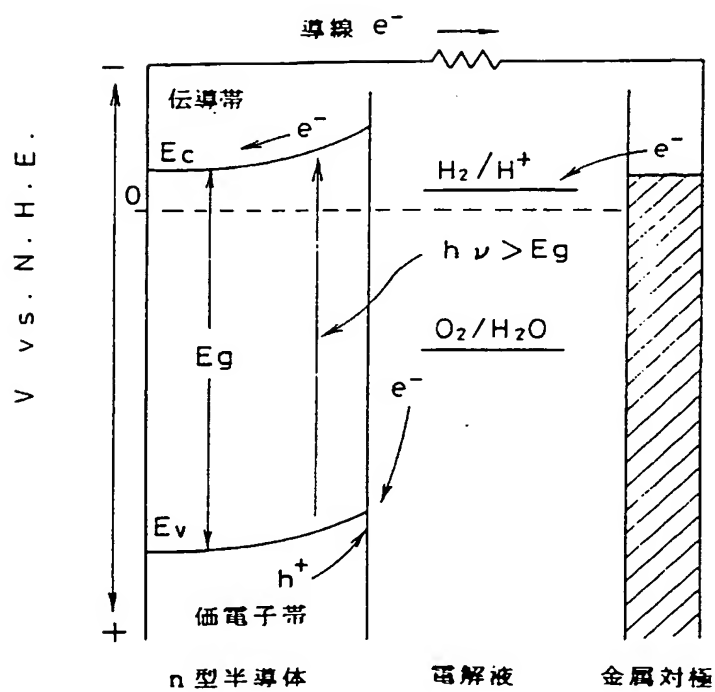


微量の紫外線を放射可能であり、

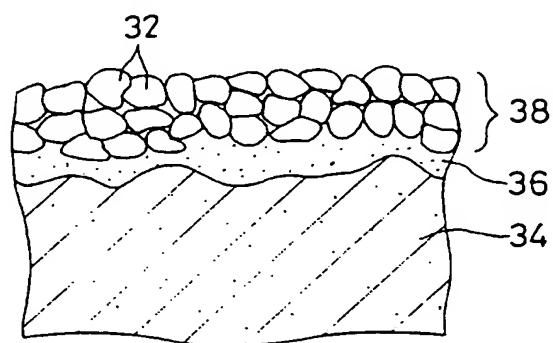
前記電灯のワット数、ならびに、前記薄膜と前記電灯との間の距離は、 $300 \sim 390 \text{ nm}$ の波長帯域内の紫外線の薄膜単位面積当たりの合計照度が $0.001 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ になるように選定することを特徴とする方法。

22. 衛生陶器の表面の少なくとも1部に二酸化チタン粉末を焼結してなる光触媒の薄膜を形成し、一般照明用電灯により $300 \sim 390 \text{ nm}$ の波長帯域内の紫外線の合計強度が $0.001 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ になるように前記衛生陶器を照射することにより、衛生陶器の表面を殺菌し若しくは表面に付着する物質を分解する方法。

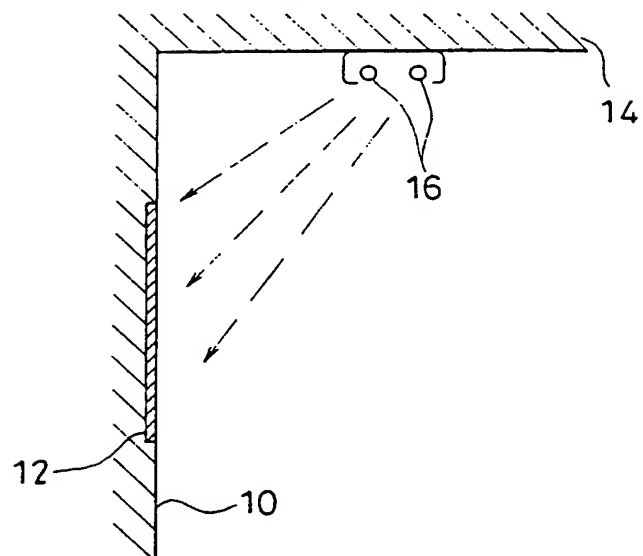
第 1 図



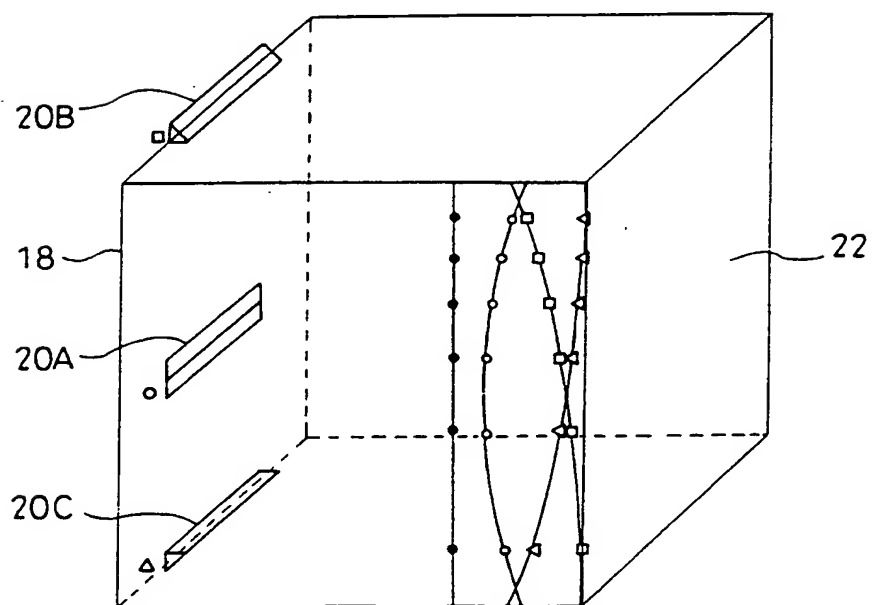
第 6 図



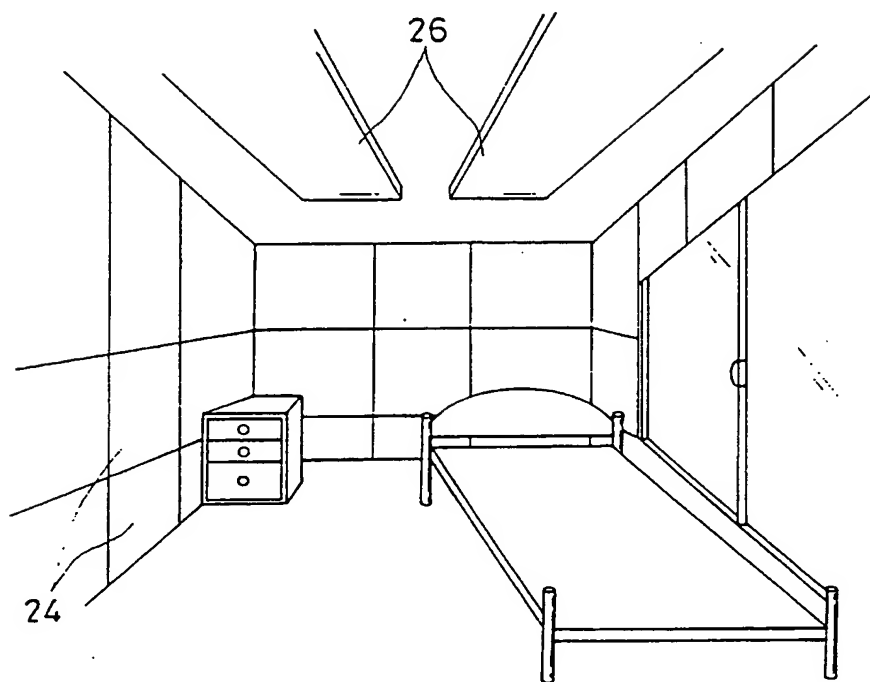
第 2 図



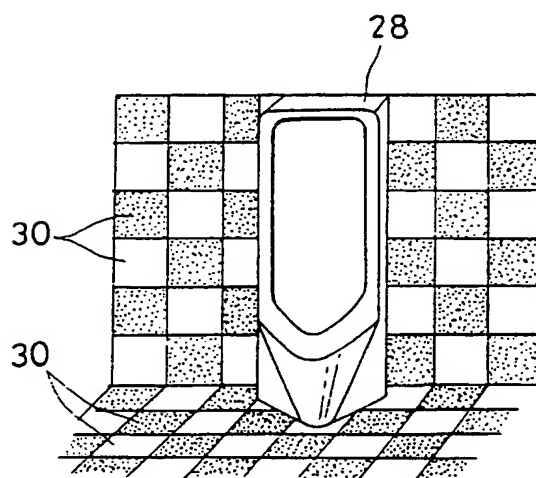
第 3 図



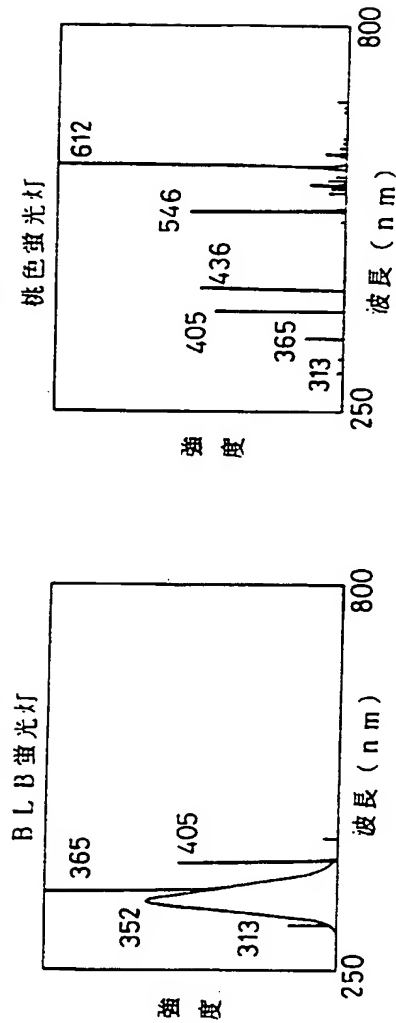
第 4 図



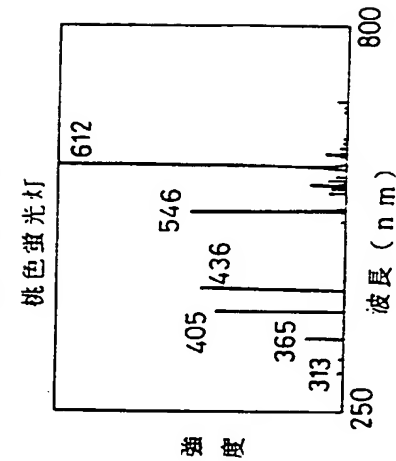
第 5 図



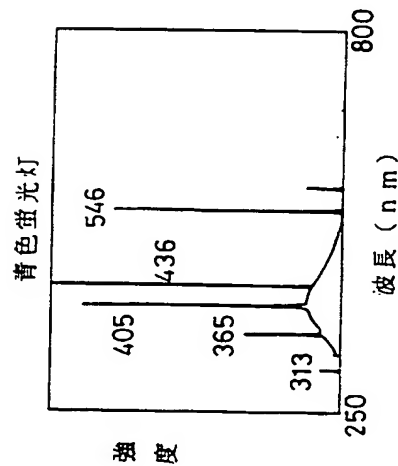
第7A 図



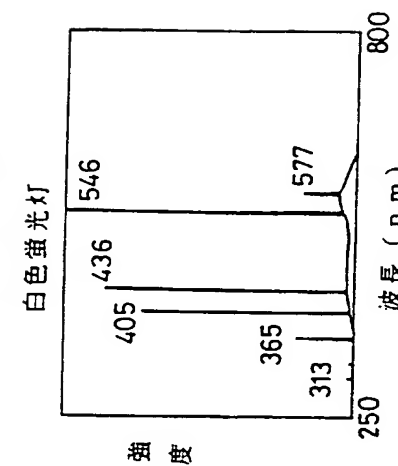
第7C 図



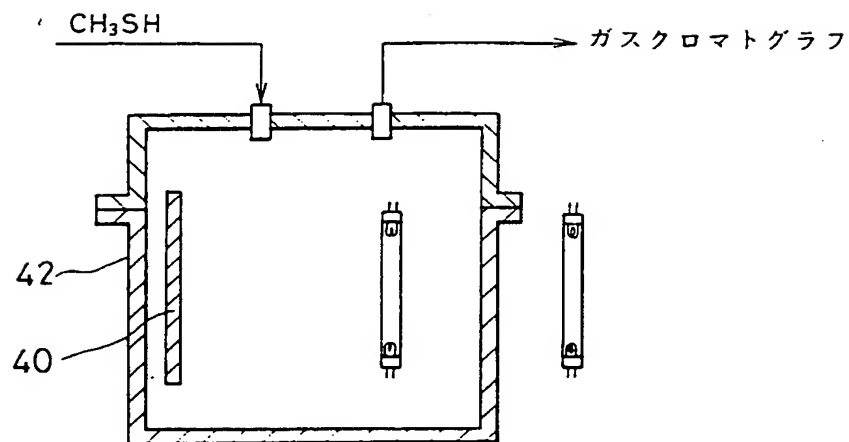
第7B 図



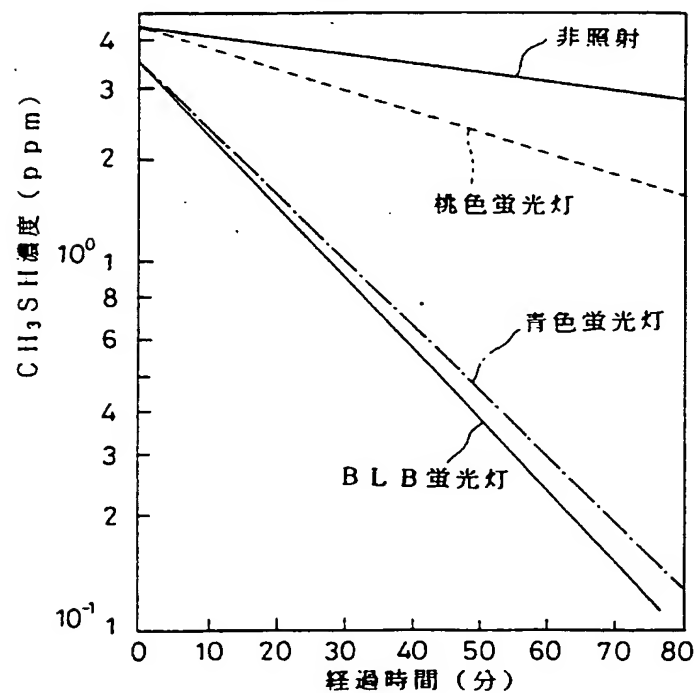
第7D 図



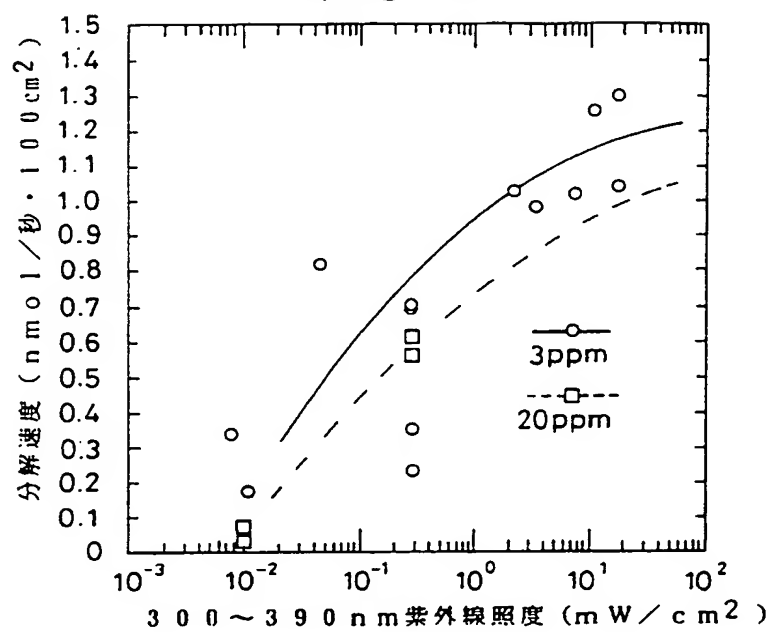
第 8 図



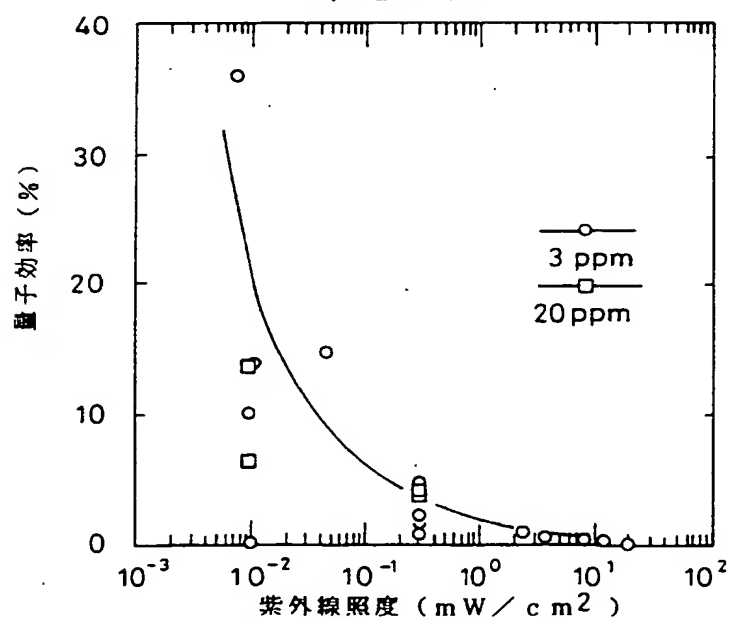
第 9 図



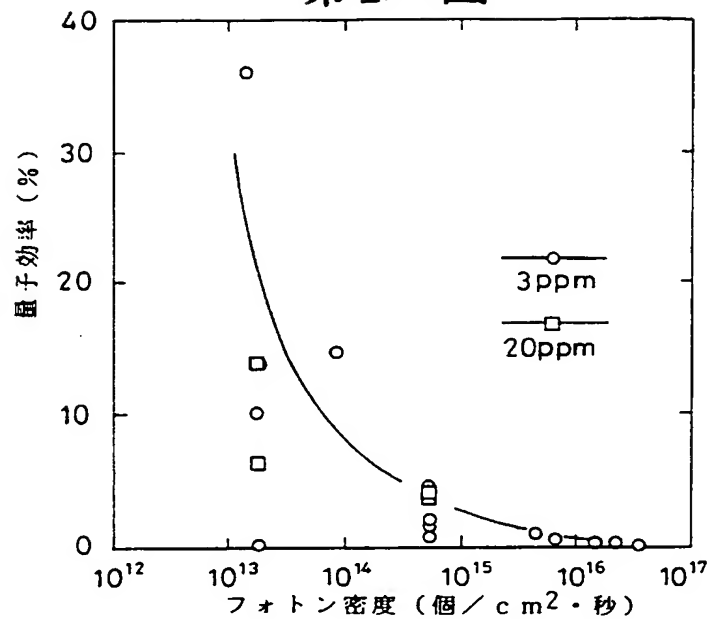
第10 図



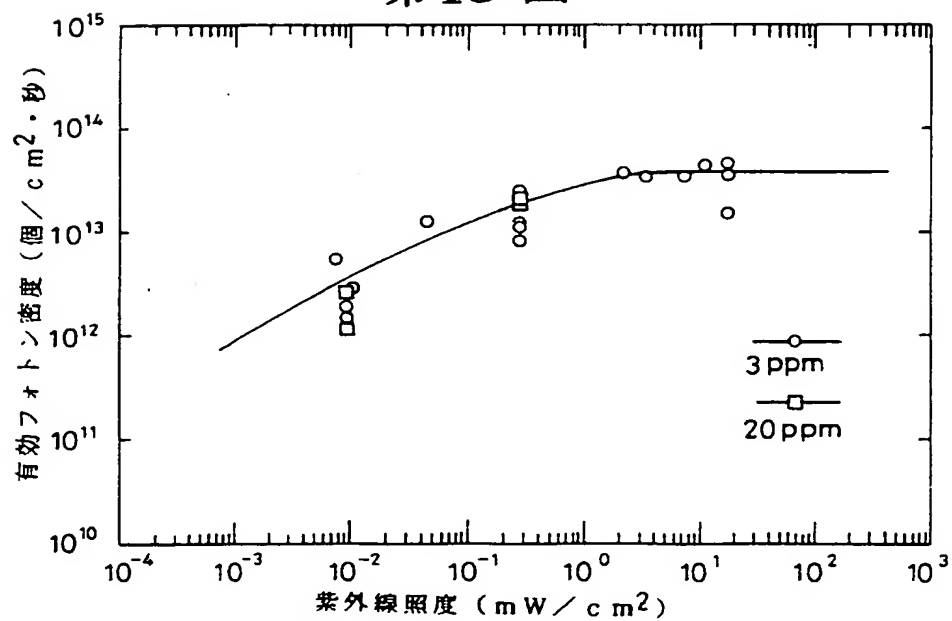
第11 図



第12 図

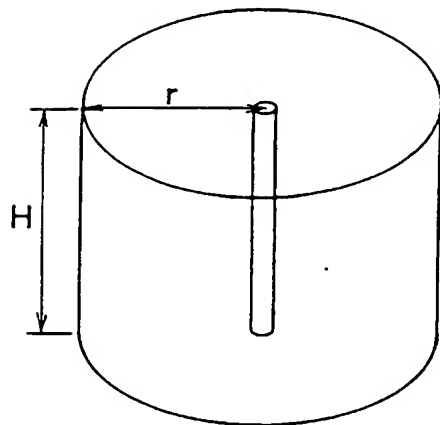


第13 図

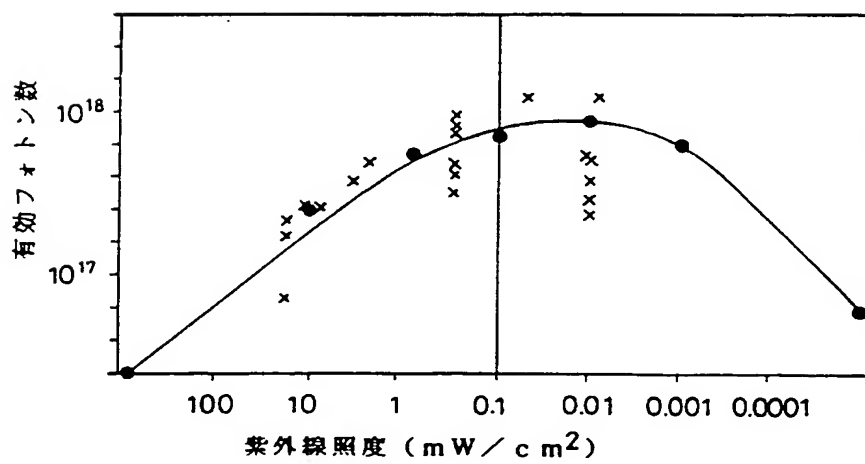




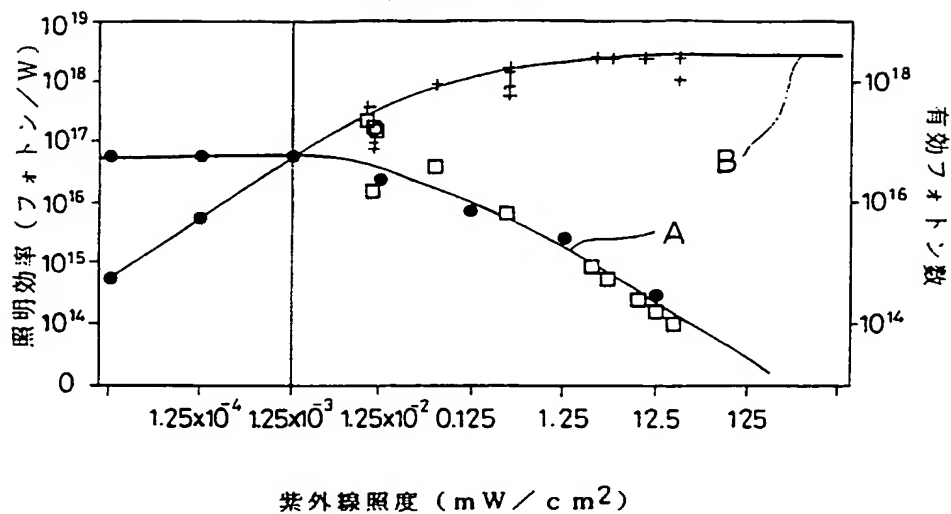
第14 図



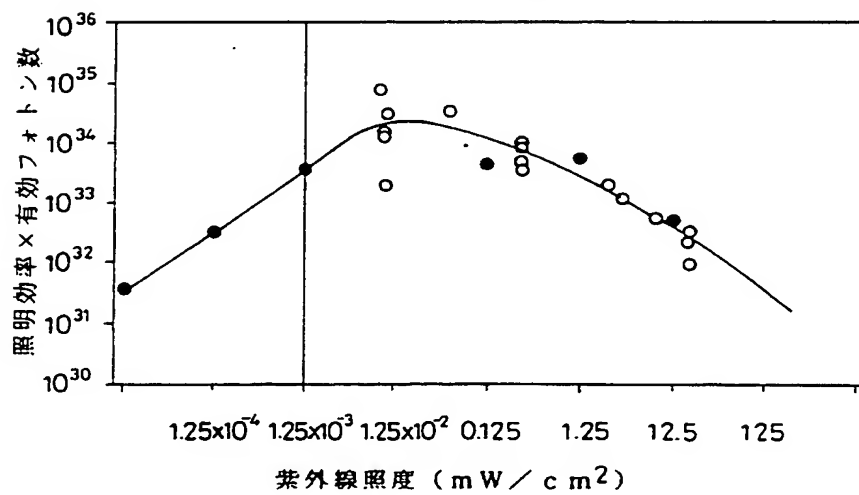
第15 図



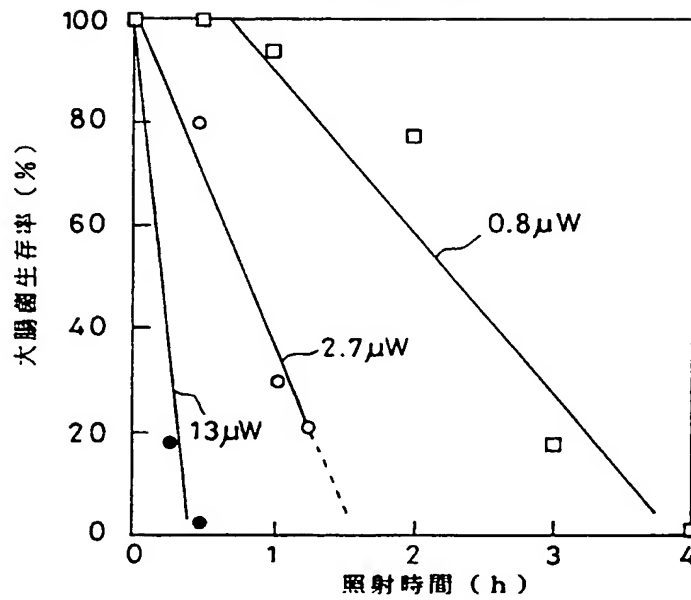
第16 図



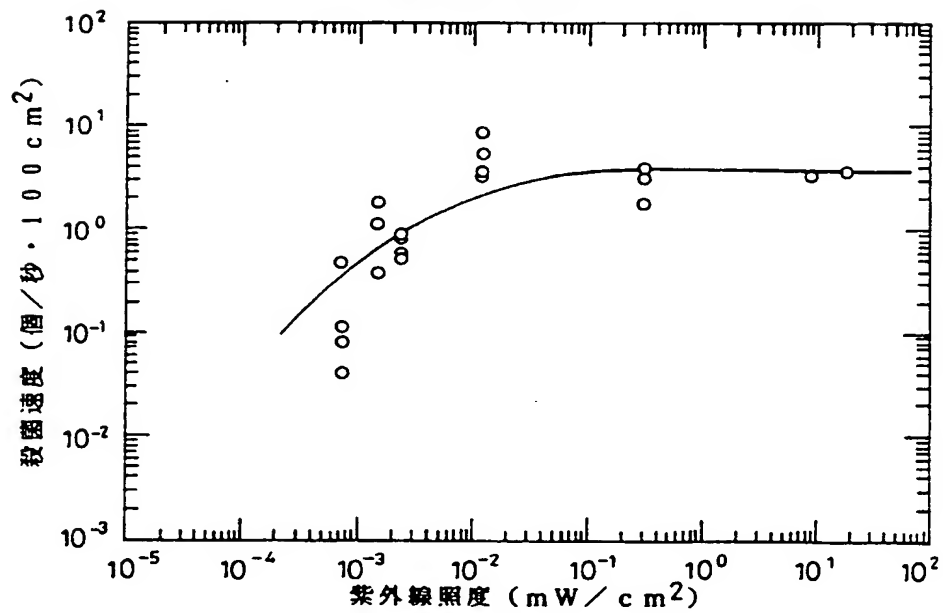
第17 図



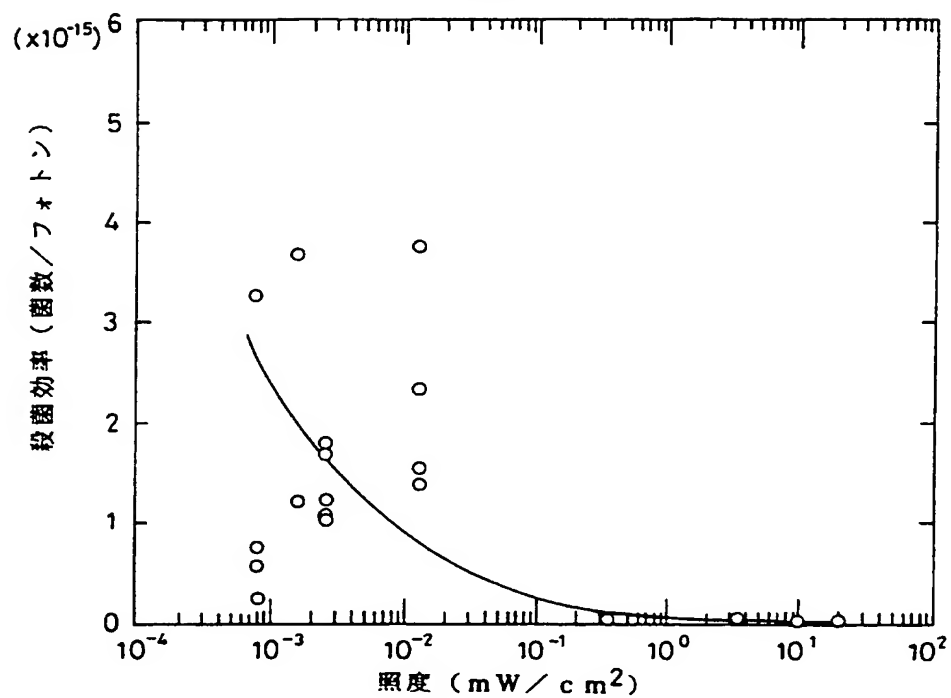
第18 図



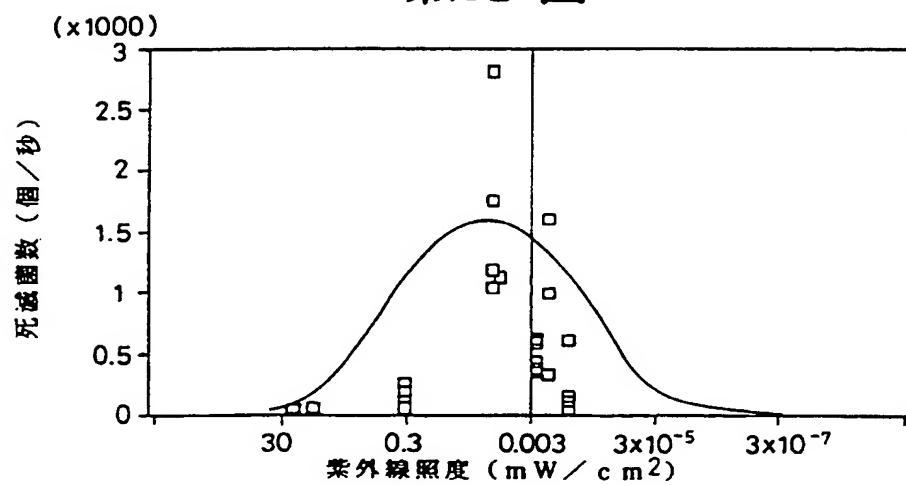
第19 図



第20 図



第21 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01598

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> B01D53/36, A61L9/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> B01D53/36, A61L2/00, A61L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI., "STERILIZE, DEODOR, DEODOUR, DECOMPOSE, PHOTO, CATAL--"

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 4-307065 (TOTO Ltd.), October 29, 1992 (29. 10. 92), Claim; line 30, left column to line 44, right column, drawings, (Family: none)	1-14, 19
A		15-18, 20-22
Y	JP, A, 4-307066 (TOTO Ltd.), October 29, 1992 (29. 10. 92), Claim; line 49, left column, page 2 to line 4, right column, page 3, drawings, (Family: none)	1-14, 19
A		15-18, 20-22
Y	JP, A, 1-139139 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), May 31, 1989 (31. 05. 89), Claim; line 11, upper left column to line 20, lower left column, page 4, (Family: none)	1-14
A		15-21
Y	JP, A, 3-8448 (Shinshu Ceramics K.K.), January 16, 1991 (16. 01. 91), Claim; line 18, lower left column, page 2 to	15-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 24, 1993 (24. 12. 93)

Date of mailing of the international search report

February 8, 1994 (08. 02. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01598

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	line 17, upper left column, page 3, line 1, lower right column, page 6 to line 16, upper left column, page 7, (Family: none)  JP, A, 4-272337 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Aishin Seiki Co., Ltd.), September 29, 1992 (29. 09. 92), Claim; line 19, upper left column to line 4, lower right column, page 4, (Family: none)	22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B 01 D 53 / 36, A 61 L 9 / 20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B 01 D 53 / 36, A 61 L 2 / 00, A 61 L 9 / 00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1993年 日本国公開実用新案公報 1971-1993年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI, "STERILIZE, DEODOR, DEODOUR, DECOMPOSE, PHOTO, CATAL-"		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 4-307065 (東陶機器株式会社), 29.10月.1992 (29.10.92), 特許請求の範囲, 第2頁, 左欄, 第30行-右欄, 第44行, 図面 (ファミリーなし)	1-14, 19
A		15-18, 20-22
Y	JP, A, 4-307066 (東陶機器株式会社), 29.10月.1992 (29.10.92), 特許請求の範囲, 第2頁, 左欄, 第49行-第3頁, 右欄,	1-14, 19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
24.12.93		08.02.94
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 野田直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3421
		4 D 9 0 4 2

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	第4行, 図面 (ファミリーなし)	15-18, 20-22
Y	JP, A, 1-139139 (日本板硝子株式会社), 31. 5月. 1989 (31. 05. 89), 特許請求の範囲, 第4頁, 左上欄, 第11行-左下欄, 第20行 (ファミリーなし)	1-14
A		15-21
Y	JP, A, 3-8448 (株式会社 信州セラミックス), 16. 1月. 1991 (16. 01. 91), 特許請求の範囲, 第2頁, 左下欄, 第18行-第3頁, 左上欄, 第17行, 第6頁, 右下欄, 第1行-第7頁, 左上欄, 第16行 (ファミリーなし)	15-21
A	JP, A, 4-272337 (株式会社 豊田中央研究所, アイ シン精機株式会社), 29. 9月. 1992 (29. 09. 92), 特許請求の範囲, 第4頁, 左上欄, 第19行-右下欄, 第4行 (ファミリーなし)	22